

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

Docket 205701

#2  
D.O.

1-3-01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。  
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 9月27日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第272247号

出願人  
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

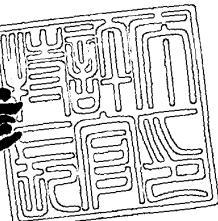
10564 U.S. PRO  
109/669426  
09/25/00



2000年 4月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3031611

【書類名】 特許願

【整理番号】 P099-191

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01G 49/00

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県新潟市松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟工業所内

【氏名】 五十嵐 猛

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県新潟市松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟工業所内

【氏名】 内藤 進

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県新潟市松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟工業所内

【氏名】 中村 徹

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代表者】 大平 晃

【電話番号】 03-3283-5121

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 青酸合成用触媒の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉄の表面を、酸化性雰囲気及び還元性雰囲気に曝すことを特徴とする青酸合成用触媒の製造方法。

【請求項2】 鉄管の内表面を、酸化性雰囲気及び還元性雰囲気に曝す請求項1記載の青酸合成用触媒の製造方法。

【請求項3】 酸化性雰囲気及び還元性雰囲気に曝すことを、交互に2回以上繰り返し行う請求項1又は2記載の青酸合成用触媒の製造方法。

【請求項4】 鉄の表面を、酸化性雰囲気及び還元性雰囲気に曝して形成された酸化皮膜を該表面に有することを特徴とする青酸合成用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ホルムアミドを熱分解して青酸と水を生成する反応に関する触媒の製造方法に関する。さらに詳しくはホルムアミドを熱分解して青酸を合成するために用いる触媒を製造するに際し、腐食性の調製液体薬剤等を用いることなく極めて容易な処理操作によって調製し、調製後の後処理をほとんど必要とせずに商業生産を可能にする触媒の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ホルムアミドを金属又はその酸化物から成る触媒によって選択的に熱分解し、青酸を合成する方法は古くから知られている。用いられる触媒についても多くの公知技術として知られているが、例えば特公昭35-9182号によれば反応管を熔融アルミニウム浴に浸漬して表面に鉄-アルミニウム合金層を形成させてホルムアミドから青酸を合成している。また特公昭33-6229号によれば飽和重クロム酸カリの濃硫酸溶液、過マンガン酸カリの濃硫酸溶液、過酸化水素水等で処理する触媒調製方法が開示されている。これらはの方法を工業的規模で実施するためには何れも処理のための特別の装置を準備する必要がある。

【0003】

反応管に鋼管を用いる場合の酸化皮膜調製方法として、特公昭35-9182号による反応管調製方法を多管式反応器からなる工業的装置に適用する事は多大な投資を必要とする。また特公昭33-6229号と同様の方法で酸性薬剤を使用した場合、薬剤調合装置が別途必要となるのに加え、薬剤による反応装置に対する予期せぬ腐食トラブルを引き起こす可能性が有る。また薬剤処理時及び処理後の薬剤を回収するための煩雑な操作と管理とを必要とする。

## 【0004】

またかくして薬剤処理して調製された触媒皮膜は付着強度が弱く、長期の連続使用に耐えないためそのほとんど全てが剥離して脱落するという欠点を有する。酸化皮膜の剥離によって触媒活性の低下をもたらすのみならず、剥離した金属酸化物で系内が汚染される弊害をも生ずる。本発明者らはこれらの課題を解決するため鋭意研究を進め本発明に至った。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、簡単で安全な方法で、高活性で長期間安定なホルムアミドを熱分解して青酸を合成する触媒の製造方法を提供することである。

## 【0006】

## 【課題点を解決するための手段】

本発明者らは薬剤処理以外の酸化皮膜形成方法として気相処理法に着目し種々検討した。その結果、反応管表面に薬剤処理を行わずに酸化皮膜を形成させる事は比較的に容易であった。しかし、触媒能と付着強度とを満足する皮膜を形成させる事は容易ではなかった。更なる研究の結果、特定の処理条件を満足させる方法で金属表面を処理する事によって触媒能と付着強度とを有する酸化皮膜を形成し得る事を見出した。詳しくは制御された酸化性ガスと還元性ガスとによって、所定の様式で交互に処理する事により、触媒能を有し且つ強固な付着強度をも有する酸化皮膜が形成する事を見出し本発明に至った。即ち、本発明は、鉄の表面を酸化性雰囲気及び還元性雰囲気に曝すことを特徴とする青酸合成用触媒の製造方法に関する。

## 【0007】

## 【発明の実施の形態】

本発明の触媒の製造方法に用いる原料の鉄には、約2重量%以上の炭素を含む銑鉄、約2重量%より炭素量の少ない鋼、更にこれらの炭素鋼に炭素以外の合金元素を添加した特殊鋼がある。

## 【0008】

本発明の触媒の製造方法に使用する鉄の形状は触媒の使用方法により異なる。カラムに触媒を充填して用いる場合には粒状あるいは粉末状が好適であり、これら粒状鉄あるいは粉末状鉄の表面に酸化皮膜を形成する。触媒を反応管として用いる場合は、鉄としては鋼を用いることが耐久性の点で好ましく、鋼管の内側表面に酸化皮膜を形成する。

## 【0009】

鉄の表面を酸化性雰囲気及び還元性雰囲気に曝す場合の条件を以下に述べる。酸化性雰囲気は鉄表面を5~21%の酸素を含有するガスで覆うことにより達成できる。簡単で好ましい方法は空気で覆うことである。酸化性雰囲気に曝す時の処理温度は300°C~450°C、処理圧力は6 kPa~101.3 kPaであり、一回の処理時間は5~120分間である。

## 【0010】

還元性雰囲気は鉄表面を水素を含むが酸素を含まないガスで覆うことにより達成できる。好ましい方法は、水素と水とからなるガスあるいは水素と窒素と水とからなるガスで覆うことである。還元性雰囲気に曝す時の処理温度は300°C~450°C、処理圧力は6 kPa~101.3 kPaであり、一回の処理時間は10~130分間である。酸化性雰囲気と還元性雰囲気とに曝す操作を交互に2回以上繰り返すことが好ましい。

## 【0011】

## 【発明の効果】

本発明の方法によれば触媒調製のための付帯設備を最小限に抑え、廃棄剤や脱落酸化皮膜の処理を行う事無くホルムアミド合成触媒を製造する事ができるのでその経済的効果は大きい。

## 【0012】

## 【実施例】

以下に本発明を実施例によって説明する。

## 実施例 1

内径 10.9 mm  $\phi$ 、長さ 448 mm の鋼管を反応管として用いた。

温度 400°C、圧力 13.3 kPa の条件下に空気を SV 80 h<sup>-1</sup> で鋼管の内側に供給する酸化性雰囲気処理を 50 分間実施した後、同条件下に通気ガスを水素：窒素：水のモル比が 6 : 17 : 77 であるガスに切り替えて SV 350 h<sup>-1</sup> で供給する還元性雰囲気処理を 180 分間実施した。このように酸化性雰囲気処理と還元性雰囲気処理とを交互に 10 回繰り返し、鋼管の内側に酸化皮膜をつくることにより青酸合成用触媒を製造した。次いでホルムアミドガスを SV 350 h<sup>-1</sup> で供給したところ 99.6% のホルムアミド転化率が得られた。

## 【0013】

## 比較例 1

酸化処理および還元処理を行わなかったほかは実施例 1 と同様にホルムアミドの熱分解反応を行った。得られたホルムアミド転化率は 36.5% であった。

## 【0014】

## 実施例 2

実施例 1 に引き続いて触媒の付着強度を確認するため、ホルムアミド熱分解反応と触媒表面への炭素質の付着からもたらされる触媒能の低下を回復させるため行われる空気による再生処理操作を交互に実施しつつ 7 日間の連続操作を行った。この間の操作における触媒の脱落量を計測するために反応管を開放した。反応器出口における脱落した酸化鉄の堆積はなかった。

## 【0015】

## 比較例 2

実施例 1 で使用したものと同じ鋼管を用いて酸性薬剤による酸化皮膜を形成させた。薬剤は蟻酸鉄の飽和蟻酸溶液を用いて室温下に 48 時間浸漬した後に空気流通下 400°C で 1 時間焼成した。反応管には 0.5 mm 厚さの酸化鉄皮膜が形成された。次いでこの反応管を用いて実施例 2 と同様にホルムアミドの熱分解反応と再生操作を繰り返す 7 日間の連続操作を行った。反応管出口を開放点検した結

果1. 3グラムの酸化鉄からなる堆積物が採取された。この堆積量は反応を始める前に形成された反応管表面の酸化鉄皮膜の量に等しいものであって、形成された皮膜のほぼ全てが脱落したものとみなされる。

認定・付加情報

特許出願の番号 平成11年 特許願 第272247号  
受付番号 59900936129  
書類名 特許願  
担当官 第五担当上席 0094  
作成日 平成11年 9月29日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】 平成11年 9月27日

次頁無

出願人履歴情報

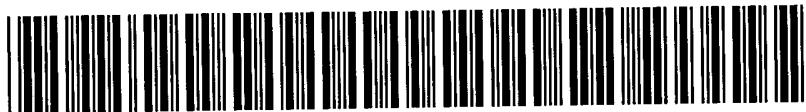
識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

氏 名 三菱瓦斯化学株式会社



Creation date: 10-23-2003  
Indexing Officer: MTRUONG2 - MINH NGOC TRUONG  
Team: OIPEBackFileIndexing  
Dossier: 09669426

Legal Date: 03-14-2002

| No. | Doccode | Number of pages |
|-----|---------|-----------------|
| 1   | CTNF    | 8               |
| 2   | 892     | 1               |
| 3   | FOR     | 7               |

Total number of pages: 16

Remarks:

Order of re-scan issued on .....